

Crecimiento de cristales de celestina en gel de sílice. Transferencia de masa y criterios de cristalización

Lourdes FERNÁNDEZ-DÍAZ, Carmen ZAVALA, Angeles SAN MIGUEL,
Sol LÓPEZ ANDRES, Manuel. PRIETO.

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

Abstract: The crystallization of celestine (SrSO_4) by silica gel technique has been studied. The experimental set up is a double diffusion-reaction system. Solutions of SrCl_2 and Na_2SO_4 (0.5, 0.3 y 0.1M) were used as reactives.

The mass-transfer and the pH evolution along the gel column has been experimentally studied. Using these data, supersaturation values and ions concentration at nucleation time were calculated. Both parameters give the key to explain the first precipitate position and the nucleation kinetics.

The crystallization technique used can be described as an "open system" whose physico-chemical characteristics change both along time and space. Their evolution leads to changes in crystal growth mechanisms that are reflected by the morphological evolution of the crystals.

Key words: Celestine, Crystal Growth in gels, Growth morphology.

Resumen: En el presente trabajo se analiza la cristalización de Celestina (SrSO_4) mediante la técnica del gel de Sílice. El dispositivo experimental consistió en un sistema doble de difusión-reacción. Los reactivos empleados fueron SrCl_2 y Na_2SO_4 (0.5, 0.3 y 0.1M, en ambos casos).

La testificación experimental de la transferencia de masa y de la evolución del pH en el gel sirvió de vehículo para establecer unos "criterios de cristalización" que, unidos a la sobresaturación, han permitido justificar la posición del primer precipitado.

Asimismo, se ha estudiado la influencia de la sobresaturación y de la velocidad de sobresaturación en la morfología de crecimiento de los cristales de Celestina. El carácter de sistema abierto de la técnica empleada da lugar a que las condiciones de cristalización se modifiquen a lo largo del tiempo y del espacio. Dicha evolución queda reflejada en diferentes estadios morfológicos que se han interpretado de acuerdo con las características fisicoquímicas del medio.

Palabras clave: Celestina, Crecimiento de cristales en geles, Morfología de crecimiento.

Introducción

El crecimiento de cristales en geles es una técnica de crecimiento en solución por reacción química a baja temperatura en la que el único mecanismo de transporte de masa que opera es la difusión. Como resultado de esta última característica, los dispositivos experimentales de crecimiento constituyen sistemas

de difusión-reacción en los que existen gradientes macroscópicos de concentración y de pH. El dispositivo experimental más frecuentemente utilizado es el tubo en "U" (Henisch, 1970). Esta configuración geométrica confiere un carácter abierto y finito al sistema difusivo, que se traduce en condiciones de borde cambiantes a lo largo del tiempo. De este modo, los perfiles de los valores que toman las

distintas variables fisico-químicas (actividad iónica, sobresaturación, etc.) a lo largo de la columna sufren a su vez una evolución temporal continua.

El caracter no-homogéneo del sistema se refleja en manifestaciones espaciales diferenciadas, tanto por lo que se refiere a los procesos de nucleación como de crecimiento. Se trata por tanto, de un sistema con "historia", en el que los hábitos de crecimiento se modifican de acuerdo con la evolución fisico-química del sistema, lo que en última instancia depende de las concentraciones iniciales de los reactivos y de la longitud de la columna de difusión.

En el presente trabajo se analiza e interpreta la distribución espacial a lo largo de la columna de difusión de los hábitos de crecimiento de cristales de Celestina (SrSO_4) en base a los perfiles de concentración y sobresaturación en el momento de la nucleación.

La Celestina es un mineral que cristaliza en el grupo espacial Pnma. Las dimensiones de su celda son $a = 8.359 \text{ \AA}$, $b = 5.352 \text{ \AA}$ y $c = 6.866 \text{ \AA}$ (Deer et al., 1967). Este mineral se incluye dentro del Grupo de la Baritina, con quien forma una solución sólida. La cristalización tanto de Baritina como de Celestina ha sido durante las últimas décadas un tema de gran interés dados los graves perjuicios que la precipitación de miembros de esta solución sólida en los pozos de gas y petróleo, principalmente del Mar del Norte, supone para la extracción de dichas materias primas.

La Celestina ha sido crecida en geles con anterioridad por Patel y Bhat (1972). Estos autores obtienen cristales cuyo hábito está dominado por las caras (011) y (102). Sin embargo, no existe ningún trabajo que se plantee estudiar la evolución espacial y temporal de la morfología de los cristales e interpretarla en base a las características fisicoquímicas del medio.

Experimental

El dispositivo de crecimiento empleado

fué un tubo en "U" (Figura 1). En dicho sistema, los dos reactivos, SrCl_2 y Na_2SO_4 , se sitúan en las ramas verticales y contradifunden a través de una columna de gel para encontrarse y generar SrSO_4 como producto de reacción. La columna de difusión empleada tuvo una longitud de 280 mm. y 9 mm. de diámetro. Se usó gel de sílice preparado acidificando una solución de Na_2SiO_3 , de densidad 1.059 g/cc., con HCl 1N, ajustándose el pH inicial a 5.5. El volumen de reactivo que se colocó en los depósitos fuente fue de 8 cc., empleándose en ambos casos soluciones 0.5M, 0.3M y 0.1M. Las experiencias transcurrieron a 25 C.

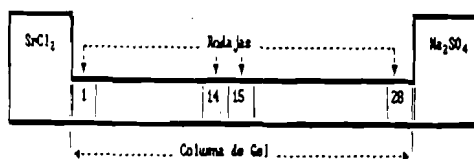


Figura 1.- Dispositivo experimental.

Los perfiles de concentración total de los reactivos se establecieron mediante testificación experimental, siguiendo el protocolo descrito por Prieto et al. 1988): Tras periodos de difusión preestablecidos, se extrajo la columna de gel y se cortó en 28 rodajas de 10 mm. de longitud, que fueron analizadas químicamente. El análisis del Estroncio y Sulfato se realizó por espectrometría de absorción atómica (Pye-Unicam SP90). El límite de detección del aparato en el caso del Estroncio fue 0.006 g/ml. Para determinar la cantidad de SO_4^{2-} presente en cada rodaja se ha de realizar una titración previa con Perclorato de Bario, de modo que es el exceso de Bario lo que se analiza mediante absorción atómica. Las concentraciones establecidas de este modo, se corrigieron con el fin de referirlas al "agua efectiva" (Prieto et al. 1988) presente en el gel. A partir de dichos datos, se establecieron perfiles de concentración.

La evolución de los perfiles de pH se deter-

minó dejando difundir los reactivos a través de una columna de gel al cual se había añadido en su preparación un Indicador Universal de pH Merck. De este modo, la coloración inicialmente homogénea de la columna de difusión, conforme avanza la transferencia de masa, se transforma en una zonación de colores que revela el pH en cada punto de la columna.

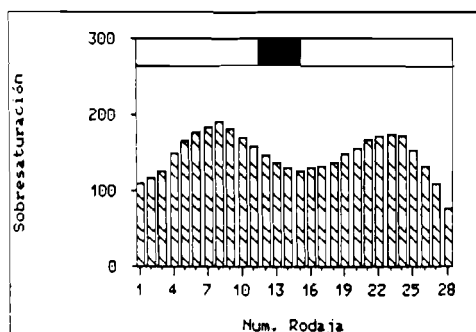
Finalmente, a partir de los datos de concentración y de pH, se determinaron los perfiles de sobresaturación en el momento de la nucleación.

Las características morfológicas de los cristales obtenidos, así como su evolución espacial y temporal, se siguió mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM).

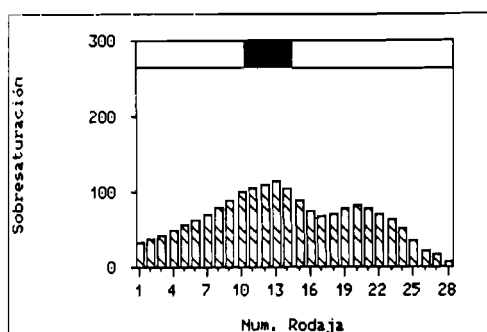
Posición de la zona de nucleación

La nucleación es un proceso muy complejo que con frecuencia se ha abordado obviando aquellos aspectos relacionados con la cinética. Es evidente que en un medio de movilidad limitada como es el gel, este carácter de fenómeno cinético que tiene la nucleación, se hace especialmente patente.

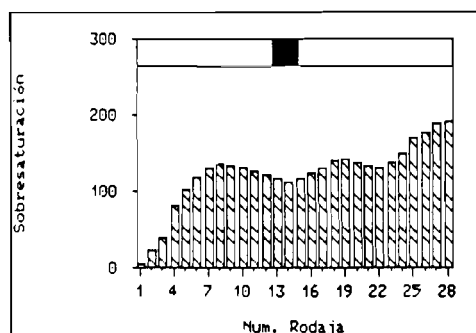
Como se ha demostrado recientemente (Prieto et al., 1989), la sobresaturación, que es el parámetro termodinámico por excelencia, es un factor necesario, pero no suficiente para explicar la nucleación cristalina en geles. La relación entre las concentraciones de los reactivos no puede ser irrelevante en un proceso que, como es el caso de la nucleación en geles,



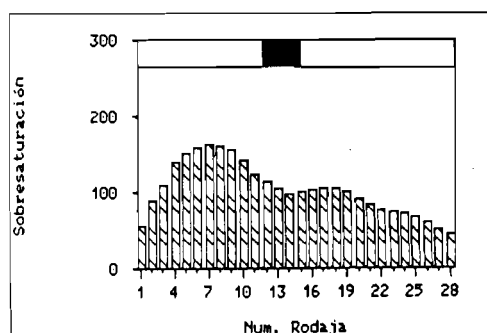
a



c



b



d

Figura 2.- Perfiles de sobresaturación en el momento de la nucleación para diferentes concentraciones de solución madre. La banda superior indica la posición de la banda de reacción. a) SrCl_2 (0.5M)- Na_2SO_4 (0.5M), b) SrCl_2 (0.3M)- Na_2SO_4 (0.3M), c) SrCl_2 (0.1M)- Na_2SO_4 (0.5M), d) SrCl_2 (0.1M)- Na_2SO_4 (0.1M).

está controlado estocasticamente.

En la figura 2 se ha representado la distribución de las sobresaturaciones a lo largo de la columna de gel para diferentes concentraciones iniciales de las soluciones madre. En todos los casos, el tiempo de difusión considerado se extiende hasta el momento de la nucleación. En la parte superior de las gráficas se ha representado la posición del primer precipitado. Como puede observarse, en ninguna de las experiencias representadas la nucleación tienen lugar en la región de la columna de difusión en la que el perfil de sobresaturación alcanza un máximo.

En la figura 3 se han representado los valores de la concentración de Sr^{2+} y SO_4^{2-} en el momento de la nucleación para los mismos

casos que en la figura 2, comprobándose que la posición del primer precipitado coincide con la región de la columna de difusión en la que la relación $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ toma valores en el entorno de la unidad. Este resultado revalida los datos presentados por Prieto et al. (1989) para el caso de la cristalización de Estroncianita y Witherita, y confirma que el "criterio de rango de igualdad" desarrollado por Henisch y García-Ruiz (1986), es la condición necesaria que unida a la sobresaturación permite justificar la nucleación en el crecimiento de cristales en geles.

En la tabla I se recogen los datos relativos a la posición del primer precipitado y al nivel de sobresaturación que presentaba esa región en el momento de la nucleación para distintas

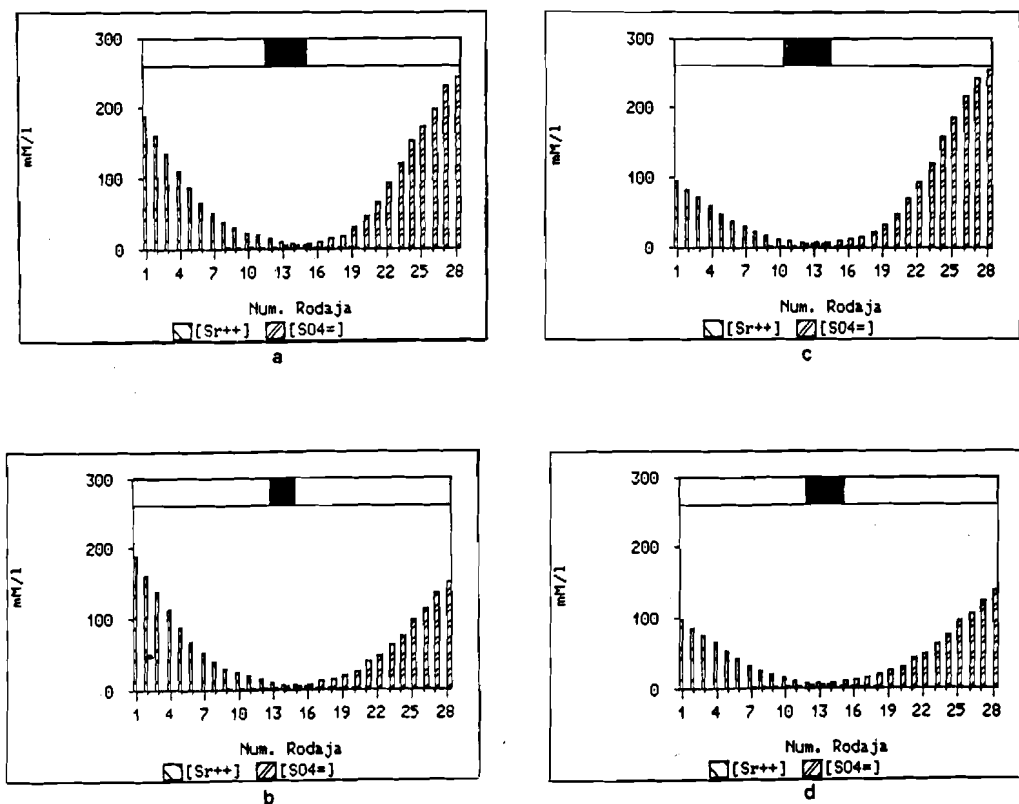


Figura 3.- Perfiles de concentración de $[\text{Sr}^{2+}]$ y $[\text{SO}_4^{2-}]$ en el momento de la nucleación. La banda superior indica la posición de la banda de reacción. a) SrCl_2 (0.5M)- Na_2SO_4 (0.5M), b) SrCl_2 (0.3M)- Na_2SO_4 (0.3M), c) SrCl_2 (0.1M)- Na_2SO_4 (0.5M), d) SrCl_2 (0.1M)- Na_2SO_4 (0.1M).

experiencias. Como puede verse, la nucleación tiene lugar a niveles mas altos de sobresaturación cuanto mayor es la concentración inicial de los reactivos. Es decir, que la metaestabilidad del sistema aumenta con la concentración de los reactivos.

Tabla I: Posición del precipitado y nivel de sobresaturación cuando se produce la primera nucleación.

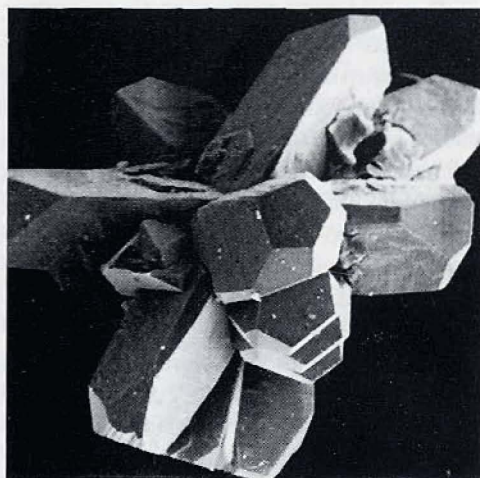
C O	A-C O	B O	Zona de Nucleación	Tiempo de Difusión	β
0.5-0.5	12.5	15.0	552 horas	155	
0.5-0.3	12.5	14.5	576 "	125	
0.3-0.5	11.5	14.5	600 "	120	
0.3-0.3	12.0	15.0	672 "	112	
0.5-0.1	13.0	14.0	720 "	104	
0.3-0.1	10.5	11.5	727 "	100	

Hábitos de crecimiento

1.- Aspectos evolutivos.

La morfología de los cristales de Celestina crecidos en geles está constituida por una combinación de las caras (001), (010), (011), (110) y (102). Sin embargo, el desarrollo relativo de dichas caras, así como la perfección de los individuos cristalinos, está condicionada tanto por la posición que ocupa cada cristalito dentro de la columna de difusión como por la concentración inicial de las soluciones madre.

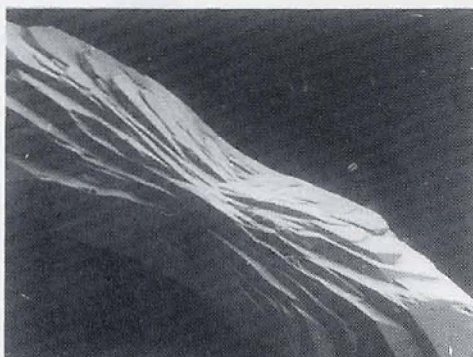
Cuando la concentración inicial de los reactivos es baja, (0.1-0.1) o (0.3-0.3) (concentración inicial de SrCl_2 -concentración inicial de Na_2SO_4), se forman monocristales o agregados cristalinos constituidos por individuos bien facetados que muestran caras singulares (figura 4.a). Conforme la concentración inicial de los reactivos es mas alta, los individuos comienzan a mostrar aristas y caras curvas (figuras 4.b y c) (0.3-0.5), al tiempo que se pueden observar fenómenos de crecimiento cuarteado. Este fenómeno es mas patente cuanto mas elevada es la concentración inicial de los reactivos (0.5-0.5).



a



b



c

Figura 4.- Morfologías de crecimiento de la celestina en gel de Sílice.

Esta evolución de las morfologías es fácil de justificar si se tiene en cuenta que la sobresaturación en el momento de la nucleación es tanto más elevada cuanto mayor es la concentración inicial de las soluciones madre (Tabla I). Puesto que existe una relación directa entre sobresaturación y rugosidad de superficie, este parámetro es determinante del mecanismo de crecimiento que opera (Sunagawa, 1982). A altas sobresaturaciones la rugosidad cinética de las superficies cristalinas es muy grande y el crecimiento se produce de forma continua o difusa, de modo que los cristales resultantes son muy imperfectos y muestran caras curvas. Si la sobresaturación es más baja se entra en el campo en el que el mecanismo de crecimiento que domina es la nucleación bidimensional, obteniéndose cristales con caras cubiertas de escalones. Por último, a muy baja sobresaturación, cuando el crecimiento se produce a favor de dislocaciones helicoidales, los cristales están bien facetados y tienen caras singulares.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que la concentración a lo largo de la columna de difusión es siempre cero cuando se inician las experiencias. Por lo tanto, puede decirse que las distintas morfologías resultantes son fruto

de las diferentes historias evolutivas. Así, concentraciones iniciales elevadas de las soluciones madre implican velocidades de sobresaturación más altas y, por tanto, los niveles de metaestabilidad que alcanza el sistema son también mayores, justificando un crecimiento rugoso. Conforme cae la sobresaturación como consecuencia tanto del crecimiento como de la propia evolución del sistema, se traspasan los sucesivos valores críticos de la sobresaturación que implican la transición entre los diferentes mecanismos de crecimiento, y por lo tanto entre las distintas respuestas morfológicas.

2.- Aspectos espaciales.

Cuando se consideran unas concentraciones iniciales de los reactivos determinadas, se observa que el hábito de los individuos cristalinos que se obtienen no es homogéneo a lo largo de toda la zona de reacción. De acuerdo con el alargamiento de los cristales según la dirección [100], es posible establecer una zonación de modo que en la región del precipitado más próxima al depósito de Sr^{2+} , los cristales son aproximadamente equidimensionales, aumentando su elongación conforme nos acercamos al depósito de SO_4^{2-} (Figura 5). La evolución morfológica de los cristales

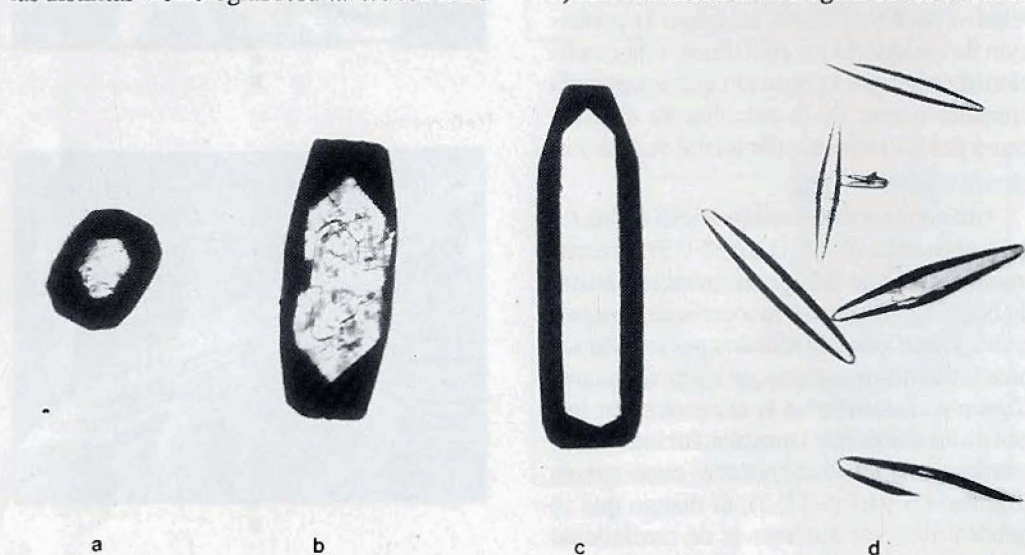


Figura 5.- Cristales de celestina mostrando los distintos grados de elongación.

de Celestina se ha presentado gráficamente mediante el programa para microordenador de E. Dowty, "Shape". Este programa ofrece la posibilidad de construir en tres dimensiones morfologías resultantes de la aplicación del teorema de Wells (Wells, 1946).

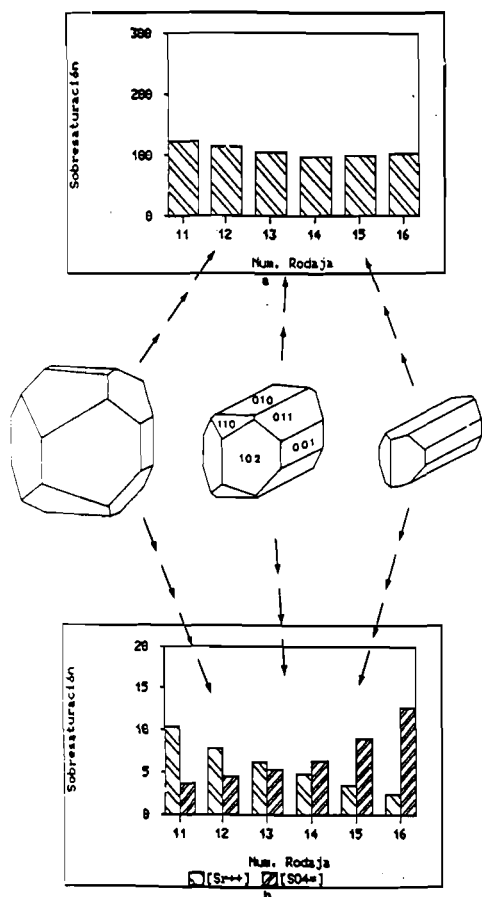


Figura 6.- Esquemas de las morfologías de crecimiento de la Celestina mostrando los diferentes grados de alargamiento según la dirección [100]. Se indica la posición que ocupa dentro de la columna de difusión cada "morfología tipo". En a y b se han representado los valores que mostraban en el momento de la nucleación, la sobresaturación y las concentraciones de Sr^{2+} y SO_4^{2-} para el sector de la columna donde se situa el precipitado.

En el caso que estamos considerando se hizo crecer mas rapidamente aquellas caras, de entre las inicialmente presentes en el cris-

tal, que estaban en zona con la dirección [100], es decir las caras (110) y (102). De este modo, los cristales pasan de ser equidimensionales y estar constituidos por las caras (001), (010), (011), (110) y (102), todas mostrando un desarrollo semejante, a ser muy elongados según [100] y con escaso o nulo desarrollo relativo de (110) y (102).

Si se compara la distribución de las distintas morfologías tipo establecidas, con los perfiles de la actividad de Sr^{2+} y SO_4^{2-} para esa región de la columna, se observa que la elongación de los cristales según [100] aumenta a medida que disminuye la relación $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$.

La figura 6 muestra la correspondencia entre estas morfologías y los perfiles de actividad y de sobresaturación en el entorno de la zona de nucleación. Como puede verse, la sobresaturación es practicamente constante en toda la región, por lo tanto, este parámetro no puede justificar las diferencias observadas. Parece que la relación $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ no solo ejerce un papel fundamental en la nucleación, sino que afecta la velocidad relativa de crecimiento de las distintas caras cristalinas, conduciendo a diferencias sustanciales en el hábito de los cristales.

Referencias

- Deer, W.A.; Howie, R.A. y Zussman, J. (1967): An introduction to the rock forming minerals. Longmans. Londres. 458 p.
- Dowty, E. : Shape (Programa para microordenador).
- Henisch, H.K. (1970): Crystal Growth in gels. Pennsylvania State University Press. 101 p.
- _____ & Garcia-Ruiz, J.M. (1986): Crystal Growth in Gels and Liesegang ring formation. *Journal of Crystal Growth*, 75, 196-202.
- Patel, A.R. y Bhat, H.L. (1972): Growth of single crystals of BaSO_4 and SrSO_4 from gels. *Journal of Crystal Growth*, 12, 288-290.
- Prieto, M.; Viedma, C.; Lopez-Acevedo, V.; Martin-Vivaldi, J.L. y Lopez-Andres S. (1988): Mass-transfer and Supersaturation in Crystal Growth in Gels. Application to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Journal of Crystal Growth, 92, 61-68.

_____ & Fernandez-Diaz, L. y Lopez-Andres, S. (1989): Supersaturation evolution and precipitate location in crystal growth in gels. Application to Barium and Strontium Carbonates. *Journal of Crystal Growth*, 98, 447-460

Sunagawa, I. (1982): Morphology of crystals in relation to growth conditions. *Estudios Geológicos*, 38, 127-134.

Wells, A.F. (1946): Crystal habit and internal structure. *Philosophical Magazine*, 37, 184-199, 217-236, 605-630.